
SUR LA COMBINAISON
DU
CARBONATE DE MAGNÉSIE
AVEC LE
BICARBONATE DE POTASSE.

THÈSE

Présentée à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy et soutenue
publiquement le 2 | novembre 1885,

PAR

M. R. ENGEL,

DOCTEUR EN MÉDECINE, DOCTEUR ÈS SCIENCES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

—
1885

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY.

DIRECTEUR : M. JACQUEMIN *, I .

Chimie inorganique.....	}	M. JACQUEMIN *, I  , Professeur.
Chimie organique sériale.....		
Chimie des corps organisés.....		
Toxicologie.....	}	M. SCHLAGDENHAUFFEN, I  , id.
Physique.....		
Histoire naturelle médicale.....		M. BLEICHER *, I  , id.
Matière médicale.....		M. GODFRIN, id.
Pharmacie chimique.....		M. HELD, Agrégé, chargé du cours.
Pharmacie galénique (cours complém.).		M. DELCOMINÈTE, I  , id.
Zoologie et Cryptogamie, id.		M. THOUVENIN, chargé du cours.
Minéralogie et Hydrologie, id.		M. KLOBB, id.

SECRÉTAIRE : M. BONNET, I .

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. JACQUEMIN, PRÉSIDENT;
SCHLAGDENHAUFFEN,
HELD.

NOTA. — L'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver, ni les imputer.

SUR LA COMBINAISON
DU
CARBONATE DE MAGNÉSIE
AVEC LE
BICARBONATE DE POTASSE.

I. — HISTORIQUE.

H. Sainte-Claire Deville, dans son *Mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins*, s'exprimait ainsi au début de son travail : « Dans les sciences d'observation il est digne de remarque que les matières élémentaires, celles dont l'emploi est journalier comme agents de préparation et de recherches, n'ont pas toujours été étudiées avec un soin et une précision telles que rien d'important ne reste plus à dire sur leur histoire, même à un point de vue général. »

Cette observation est toujours vraie. Elle l'est en particulier pour l'histoire des carbonates de magnésie et des combinaisons que ces carbonates forment avec les carbonates alcalins.

Quoi de plus obscur, par exemple, que les conditions et les causes de la formation de l'hydrocarbonate de magnésie dans la précipitation d'un sel de magnésie par les carbonates alcalins ? Berzélius explique le phénomène en admettant que le carbonate de magnésie se décompose sous l'influence de l'eau froide en bicarbonate de magnésie soluble et en hydrocarbonate insoluble. Or, Favre (*Annales de*

Chimie, 3^e série, t. X, p. 483) a obtenu, en précipitant du sulfate de magnésie par un carbonate alcalin, un carbonate neutre de magnésie, contrairement aux résultats de Berzélius, de Fritzsche, de H. Rose et de vingt autres chimistes. Il y a plus, une partie du carbonate de magnésie obtenu par Favre fut lavé trois fois à l'eau bouillante, avant d'être analysé, et donna à l'analyse la composition du carbonate neutre.

Joulin (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXX, p. 271), de son côté, admet que les carbonates alcalins enlèvent l'acide carbonique au carbonate de magnésie, d'où un mélange de carbonate et d'oxyde de magnésie qui constituerait l'hydrocarbonate. Or H. Sainte-Claire Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, p. 87) a montré que l'hydrocarbonate, tout formé, jouit, au contraire, de la propriété de s'emparer de l'acide carbonique du bicarbonate de potasse, même à 70°, de manière à donner des carbonates neutres de magnésie et de potasse, lesquels se combinent entre eux.

Voilà les seules données que l'on possède sur cette question. J'ai choisi cet exemple, précisément parce que ces expériences, qui mènent à des conclusions opposées, ces faits, si contraires en apparence, sont respectivement exacts dans certaines conditions.

L'action du bicarbonate de potasse sur les solutions des sels de magnésie n'est pas mieux précisée. Tantôt on n'obtient dans cette réaction ni précipité, ni dégagement apparent d'acide carbonique; tantôt on obtient un dégagement immédiat d'acide carbonique avec précipitation d'un carbonate double de magnésie et de potasse, répondant à la formule $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{HK} + 4 \text{H}^2\text{O}$; tantôt il se dégage de l'acide carbonique avec précipitation de carbonate neutre de magnésie.

Il m'a donc semblé qu'il n'était pas sans intérêt de re-

prendre l'étude des carbonates doubles de magnésie et de potasse, étude que les progrès de la Thermo-chimie et les faits connus sur les équilibres chimiques permettaient d'entreprendre à un point de vue tout différent de celui qui présidait à des recherches de cet ordre, il y a trente ans, lorsque H. Sainte-Claire Deville écrivait son Mémoire *Sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins*. Les faits qui résultent des expériences que je vais décrire fournissent d'ailleurs des documents pour la théorie générale des phénomènes de dissociation.

Berzélius (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, p. 370), le premier, obtint le sesquicarbonate double de magnésium et de potassium, en traitant une solution de chlorure de magnésium par un léger excès de bicarbonate de potassium. Au bout de quelques jours, il trouva au fond du vase un sel cristallisé répondant à la formule $\text{Mg KH}(\text{CO}^3)^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

H. Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, p. 75) a répété l'expérience de Berzélius et est arrivé aux mêmes résultats que le savant suédois. Il considère le sel double obtenu comme une combinaison de carbonate neutre de magnésie et de bicarbonate de potasse $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{HK}, 4\text{H}^2\text{O}$.

Marignac a également analysé ce sel double et en a déterminé la forme cristalline.

Le sesquicarbonate double de magnésium et de potassium $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{HK}, 4\text{H}^2\text{O}$, que j'appellerai simplement, pour plus de commodité, sel double, est inaltérable à l'air. L'eau le décompose en bicarbonates de potasse et de magnésie avec précipitation d'hydrocarbonate de magnésie d'après Berzélius, en bicarbonate de potasse et carbonate neutre de magnésie d'après Fritzsche.

Il existe encore un carbonate double de magnésie et de potassium formé par la combinaison d'une molécule de

chacun des carbonates neutres composants. Il ne sera pas question de ce composé dans le présent travail.

II. — EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.

Tels sont les seuls faits connus. Les expériences préliminaires auxquelles je me suis livré sont les suivantes :

A. On sait que le bicarbonate de potasse ne précipite pas les sels de magnésie, et que cette réaction est indiquée comme un moyen de distinguer les carbonates des bicarbonates alcalins. Cela est vrai lorsqu'on opère avec les solutions au $\frac{1}{10}$ environ en usage dans les laboratoires. Dans ces conditions, aucun dégagement immédiat apparent d'acide carbonique n'a lieu, et, si le bicarbonate de potasse est en excès, le mélange, abandonné à lui-même, laisse déposer, après plusieurs jours, de gros cristaux de sel double. C'est le mode de préparation de ce corps qu'a donné Berzélius.

B. Si l'on opère en solutions plus concentrées et en versant dans le sel de magnésium un excès de bicarbonate de potasse, on constate qu'à partir d'un certain degré de concentration des liqueurs il se produit immédiatement un dégagement d'acide carbonique, et il ne tarde pas à se former un précipité qui se dépose rapidement. Ce précipité, examiné au microscope, est en beaux cristaux rhomboédriques. Lavé rapidement avec un peu d'eau et séché à froid, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Calculé pour CO ² Mg, CO ² HK, 4 H ² O.
K ² O	18,5	18,35
MgO	15,4	15,62
CO ²	34,2	34,37
H ² O (par différence)	31,9	31,67
	100,0	100,00

Le précipité obtenu a donc la même composition que le corps que Berzélius a préparé en abandonnant à lui-même un mélange de chlorure de magnésium et de bicarbonate de potasse.

C. En opérant toujours en solution concentrée, mais avec un excès de sel de magnésie, il se forme également un précipité immédiat, suivi rapidement d'un dégagement d'acide carbonique. Le précipité, examiné au microscope, est amorphe. Cet examen microscopique est d'ailleurs rendu fort difficile par le dégagement abondant d'acide carbonique qui se fait entre le porte-objet et le couvre-objet. Lorsque le dégagement de gaz a cessé, l'examen microscopique révèle l'existence de belles aiguilles de carbonate de magnésie cristallisé, $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$, facilement reconnaissables.

Dans une expérience, le précipité a été recueilli, lavé, séché à froid et analysé.

Résultats.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}.$
MgO.....	29,5	28,99
CO ²	31,8	31,88
H ² O (par différence)...	38,7	39,13
	100,0	100,00

Lorsqu'on opère à température basse, déjà au-dessous de 16°, on obtient dans les mêmes conditions du carbonate de magnésie, cristallisé en tables. Ce carbonate renferme 5 molécules d'eau de cristallisation.

Il semble donc se précipiter dans ces expériences du bicarbonate de magnésie amorphe, qui ne tarde pas à se décomposer en carbonate neutre et acide carbonique.

Je ferai remarquer aussi, en passant, que les sels de magnésie permettent de distinguer, dans toutes les con-

ditions, les carbonates des bicarbonates alcalins; mais il ne suffit pas de constater la formation ou l'absence d'un précipité. Le bicarbonate de potassium peut, en effet, précipiter les sels de magnésium, et le précipité a toutes les apparences de celui qu'on obtient par le carbonate neutre, mais il est accompagné d'un dégagement d'acide carbonique, ce qui n'a jamais lieu à froid, lorsqu'on traite un sel de magnésie par un carbonate alcalin neutre.

D'après tout ce qui précède, la formation du sel double peut s'expliquer ainsi qu'il suit : le bicarbonate de potasse, en agissant sur les sels de magnésie, produit du bicarbonate de magnésie qui se décompose en carbonate neutre et acide carbonique, lentement si les solutions sont étendues, rapidement si les solutions sont concentrées. Dans l'un et l'autre cas, le carbonate de magnésie, en voie de formation, se combine avec le bicarbonate de potasse, si ce sel est en excès; d'où formation lente ou rapide de sesquicarbonate double de magnésie et de potasse. Si cette interprétation est exacte, on doit obtenir ce sel double par l'action directe du bicarbonate de potasse sur le carbonate neutre de magnésie.

On peut concevoir aussi que le bicarbonate de magnésie formé dans l'action du bicarbonate de potasse sur les sels de magnésie, par suite du partage des acides entre les bases, réagisse directement sur le bicarbonate de potasse, et qu'ainsi le départ d'acide carbonique suive la combinaison dont il serait une conséquence, au lieu de la précéder.

D. Si l'on met du carbonate neutre de magnésie CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ en suspension dans un excès d'une solution de bicarbonate de potasse à 10 ou 15 pour 100, on voit, au bout de quelques heures, les aiguilles de carbonate se transformer en rhomboédres de sel double. La vitesse de la réaction varie d'ailleurs suivant la température et la richesse de la solution de bicarbonate de potasse.

Il est essentiel de remarquer, dès à présent, que le carbonate de magnésie subsiste assez longtemps en présence du bicarbonate de potasse sans se combiner avec lui. Mais, une fois la réaction commencée, elle se continue et s'achève rapidement. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur.

E. L'action du bicarbonate de potasse sur une solution de bicarbonate de magnésie est, au contraire, immédiate, pourvu que les deux solutions soient assez concentrées. Ces deux bicarbonates ne peuvent donc coexister en solution, à partir d'un certain degré de concentration. De l'acide carbonique se dégage et du sel double se précipite. Cette réaction est une conséquence du principe du travail maximum ; elle explique la formation rapide ou lente de sel double dans l'action du bicarbonate de potasse sur les sels de magnésie ; elle a ce corollaire, c'est qu'inversement le bicarbonate de magnésie, en solution suffisamment concentrée, doit précipiter les sels de potassium.

F. L'expérience confirme cette déduction. J'ai signalé déjà cette réaction dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 21 mars 1881.

G. Enfin, si l'on traite le sel double, une fois formé, par l'eau, on voit, au microscope, les rhomboédres se changer en aiguilles de carbonate neutre de magnésie. Le sel double se dissocie donc en ses composants en présence de l'eau, et cette décomposition limite la formation du sel double.

Pour arriver à la connaissance complète de l'action du carbonate et du bicarbonate de potassium sur les sels de magnésie et de celle du carbonate et du bicarbonate de magnésie sur les sels de potassium, j'ai dû isoler chaque phénomène et étudier successivement :

1° Les divers carbonates de magnésie. Les résultats de ce travail seront publiés prochainement dans ce recueil. Ils m'ont conduit à employer le carbonate de magnésie

crystallisé à 3^{mol} d'eau $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$ de préférence à tout autre, dans les expériences sur la combinaison du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse ;

2° La solubilité du carbonate de magnésie $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$ dans l'eau chargée d'acide carbonique. La loi de ce phénomène a été publiée dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, février 1885 ;

3° Les propriétés et les conditions de formation des hydrocarbonates de magnésie (*Comptes rendus*, avril 1885) ;

4° Les états d'équilibre développés dans la réaction du bicarbonate de potasse sur le carbonate de magnésie $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$;

5° Les états d'équilibre développés dans la réaction du bicarbonate de potasse sur le bicarbonate de magnésie.

Ce sont les recherches faites sur ces deux derniers points que j'expose dans le présent Mémoire.

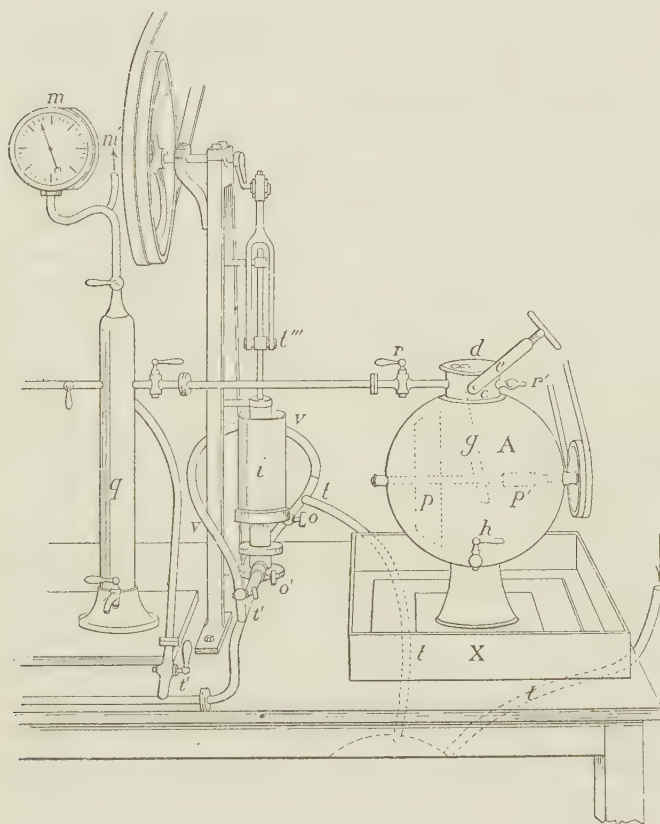
Ces recherches exigeaient un outillage spécial et une force motrice. Le manque d'appareils m'a longtemps arrêté. Les crédits plus importants que les pouvoirs publics affectent depuis quelque temps à l'enseignement supérieur m'ont permis de faire construire l'outillage qui me manquait et de terminer un travail commencé depuis quelque temps déjà.

III. — DESCRIPTION DES APPAREILS.

L'appareil dont je me suis servi est représenté dans la *fig. 1* : A est une sphère en cuivre étamé de 10^{lit} de capacité, terminée à sa partie supérieure par un cylindre dont la surface libre est parfaitement dressée. Sur ce cylindre s'applique exactement un couvercle métallique *d*. Une rondelle de cuir, placée entre les surfaces dressées du cylindre et du couvercle, assure une fermeture hermétique de l'appareil, lorsqu'on fixe le couvercle à l'aide de la vis de pression que soutient un

étrier *e*. Le cylindre est muni de deux tubes à robinets *r* et *r'*. On peut donc faire passer à travers l'appareil un gaz quelconque, qui entre par *r* et sort par *r'*

Fig. 1



à la volonté de l'opérateur. Sous le couvercle *d* se trouve un autre cylindre plein, qui entre dans le premier lorsqu'on ferme l'appareil et force le gaz à pénétrer dans l'intérieur de la sphère avant de s'échapper par le tube de sortie. Le couvercle est également muni d'un tube

de fer g ouvert à sa partie supérieure, fermé à sa partie inférieure, qui, traversant le cylindre plein, pénètre dans l'intérieur de la sphère. On peut introduire dans ce tube un peu de mercure et un thermomètre, et avoir ainsi constamment la température du liquide au sein duquel les réactions ont lieu. A la partie inférieure de la sphère se trouve un robinet h , qui permet de prélever des prises d'essais du mélange. Pour éviter l'obstruction, j'ai eu recours, non aux robinets ordinaires, mais à un robinet à pression, dans lequel une soupape conique s'applique sur un siège à l'aide d'une vis. Le siège de la soupape se trouvant au niveau même de la paroi de la bombe, aucune accumulation de matière solide ne peut se faire dans le robinet. Enfin, la bombe est traversée par un axe muni de palettes p et p' , destinées à agiter le liquide. Une machine motrice à gaz actionne cet agitateur.

A cet appareil se trouve annexée une pompe i , également mue par la machine motrice. Cette pompe aspire le gaz (acide carbonique dans le cas particulier) dans un gazomètre et le comprime dans la sphère métallique. Le gaz aspiré traverse d'abord un compteur qui indique le volume du gaz qui a pénétré à un moment donné dans la bombe, donnée utile à connaître dans certains cas. Il pénètre ensuite dans la pompe en o , sort en o' , et se rend par les tuyaux de caoutchouc et les tubes métalliques r' dans un cylindre q , et de là par le tube r'' dans la bombe. Le cylindre porte à son extrémité supérieure un manomètre métallique m , qui indique constamment la pression du gaz dans l'appareil et une amorce permettant de faire communiquer le gaz avec un manomètre à mercure, si les expériences exigent plus de précision. Le cylindre q empêche le passage dans le tuyautage de la masse contenue dans la bombe si, par suite d'une diminution trop brusque de pression, le liquide venait à mousser et par suite à sortir de la sphère métallique. Enfin, on peut faire passer

l'acide carbonique à travers l'appareil à la pression atmosphérique et, dans ce cas, sans le secours de la pompe, grâce au tube ν et aux robinets o , o' , o'' , dont la figure permet de comprendre facilement le maniement.

Cet appareil est un appareil de préparation en même temps qu'un appareil d'étude. J'ai déterminé en général la combinaison du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse, en introduisant dans la bombe 6^{lit} d'une solution de bicarbonate de potasse à titre connu et du carbonate de magnésie solide en quantité voulue. Il restait donc place dans l'appareil pour 4^{lit} de gaz acide carbonique, au sein duquel le liquide était constamment et également agité, lorsqu'on voulait transformer le carbonate de magnésie en bicarbonate. La masse relativement considérable de matière en réaction permettait de prélever des prises d'essais fréquentes et de titrer par un dosage alcalimétrique, à l'aide de l'orangé n° 3 comme réactif indicateur, la somme des bases contenues dans le liquide filtré, et cela pendant un temps fort long. L'équilibre une fois établi, on pouvait sortir la masse, l'essorer dans uneessoreuse de laboratoire et le produit obtenu pouvait ainsi servir de point de départ pour d'autres expériences.

J'ajouterai, pour terminer, qu'on peut maintenir constante la température de la masse, soit en opérant à la température du laboratoire, lorsque la durée de l'expérience n'est pas trop longue, soit en faisant couler sur la bombe entourée d'un linge un courant d'eau continu qui se rend dans le bassin X d'où elle s'écoule, soit en plaçant à la partie inférieure de la bombe un petit bec de gaz, si l'on veut opérer à une température supérieure à la température ambiante. La masse assez grande de liquide permet de régler facilement la flamme du bec de gaz et de se maintenir ainsi pendant longtemps à une même température.

IV. — VITESSE ET LIMITE DE LA COMBINAISON DU CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIE AVEC LE BICARBONATE DE POTASSE.

A. *Vitesse des réactions.* — Lorsqu'on introduit dans la bombe que je viens de décrire une solution de bicarbonate de potasse, des cristaux de carbonate de magnésie trihydraté en excès et qu'on agite le tout au contact de l'air de l'appareil, c'est-à-dire sans acide carbonique, les robinets *r* et *r'* étant fermés, on constate au bout d'un certain temps la formation de cristaux rhomboédriques de sel double, insolubles au sein du liquide générateur. Du bicarbonate de potasse disparaît donc de la solution, et par suite, le titre alcalimétrique du liquide filtré s'abaisse. L'abaissement de ce titre pendant un temps donné mesure la vitesse de formation du composé. Lorsque le titre du liquide filtré est resté constant pendant deux heures, on peut considérer le chiffre obtenu comme indiquant la limite de la réaction à la température à laquelle on a opéré. Plusieurs expériences m'ont, en effet, démontré que ce titre ne varie plus, quelle que soit la durée du contact. Quelques-unes de ces expériences ont été prolongées ainsi pendant plus de cent heures, en interrompant seulement l'agitation pendant la nuit, et au bout de ce temps, le titre était resté le même que celui auquel on était arrivé après cinq ou six heures.

Le Tableau suivant indique le résultat de quelques-unes des expériences faites.

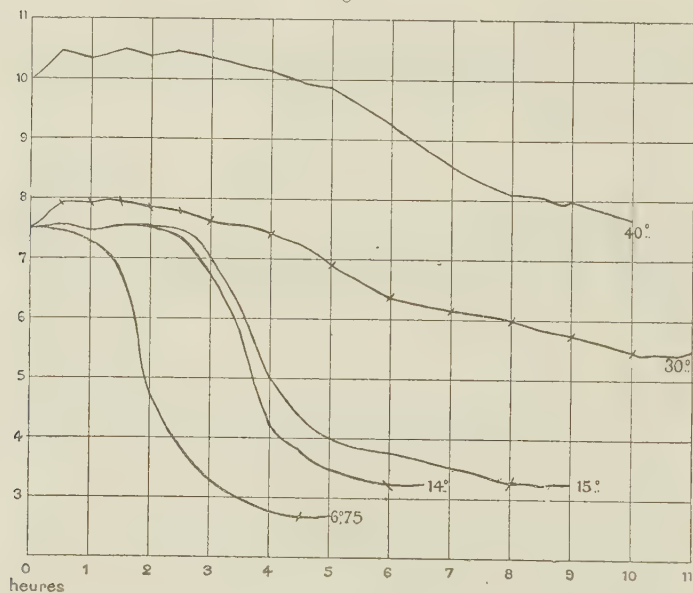
Les chiffres indiquant les titres alcalimétriques expriment le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal, qu'il a fallu pour neutraliser 10^{cc} du liquide filtré.

Titres après addition du $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$.

Après une durée de		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Numéros des expériences....		I.	14°	15°	30°	40°	50°
Températures.....		7,55	7,55	7,55	7,55	10	20,05
Titre de la solution CO ³ HK..							
	^h						
	0.30.....	7,55	7,6	7,55	7,95	10,5	20,6
	1	7,35	7,55	7,6	7,95	10,45	17,2
	1.30.....	6,65	7,6	7,6	7,95	10,5	12,2
	2	4,80	7,6	7,6	7,85	10,4	11,8
	2.20.....	3,65	7,4	7,5	7,80	10,45	11,60
	3	3,25	6,65	6,95	7,65	10,4	11,50
	3.30.....	2,90	5,6	6	7,55	10,3	11,2
	4	2,77	4,15	5,15	7,4	10,2	11,2
	4.30.....	2,70	3,75	4,3	7,20	9,95	
	5	2,7 +	3,45	4	6,90	9,8	
	6	2,7	3,25 +	3,80	6,40	9,2	
	7	2,7	3,25	3,50	6,25	8,6	
	8		3,25	3,35 ×	6,05	8,2	
	9			3,35	5,7	8,0	
	10			3,35	5,50	7,7 ×	
	11			3,35	5,45 ×	7,7	

La magnésie restant en solution dans la liqueur filtrée, à la fin de l'opération, a été dosée à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Fig. 2.



Courbes représentant la vitesse des réactions dans les expériences I, II, III, IV, V.

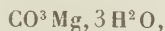
On a trouvé dans 10^{cc} du liquide, en magnésie calculée à l'état de carbonate anhydre CO³Mg :

Expériences.	gr	Acide sulfurique titré exigé pour la neutralisation. cc
I.	0,014	0,33
II.	non dosé	»
III ⁽¹⁾	0,013	0,31
IV.....	0,014	0,33
V ⁽²⁾	0,0126	0,30

(¹) Moyenne de deux analyses concordantes.

(²) Moyenne de trois analyses concordantes.

Or 1^{lit} d'eau distillée dissout à 15° 0^{gr},970 de



calculé anhydre, exigeant pour la neutralisation dans 10^{cc} 0,23 d'acide sulfurique titré. Cette solubilité varie peu avec la température.

On voit donc que, dans l'action du bicarbonate de potasse sur le carbonate de magnésie, une fois la limite de la réaction atteinte, la quantité de carbonate de magnésie restant en solution paraît être constante, ne pas varier avec la température et est à peine supérieure à la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau distillée.

La combinaison du bicarbonate de potasse avec le carbonate de magnésie n'a pu être déterminée que partiellement à 60° par suite de l'altération du carbonate de magnésie, dont la transformation en hydrocarbonate se fait, à cette température, plus rapidement que la combinaison avec le bicarbonate de potasse. Cette transformation a déjà lieu à 50°. Aussi, lorsqu'à cette température on met du carbonate de magnésie en présence d'une solution de bicarbonate de potasse, dont le titre ne dépasse que de 2^{cc} ou 3^{cc} d'acide sulfurique titré la limite probable de la réaction, celle-ci n'a pas lieu. Dans l'expérience VI, la combinaison a pu être réalisée, grâce à un grand excès de bicarbonate de potasse, et elle a été fort rapide. Malgré cela, le chiffre auquel on est arrivé, 11,2, paraît supérieur à la limite de réaction, ainsi qu'on le verra plus loin; dans tous les cas, le carbonate de magnésie en excès était partiellement altéré. Cette altération se révèle au microscope par la transformation des cristaux en aiguilles de carbonate de magnésie trihydraté en granulations amorphes.

Ce qui frappe tout d'abord à l'inspection des résultats de ces expériences et des courbes qui les représentent, c'est

l'indice manifeste d'un travail préliminaire précédant la combinaison des deux sels. Ainsi la combinaison est très lente au début, alors précisément que le poids de matière active CO^3HK dans l'unité de volume est le plus considérable.

Cette réaction préliminaire est surtout bien visible dans les expériences IV, V, VI, où nous voyons le titre alcalimétrique s'élever au début d'une manière relativement considérable. Dans l'expérience V, pendant plus de quatre heures, le titre de la solution s'est maintenu au-dessus du titre de la solution primitive de bicarbonate de potasse. Cette élévation du titre de la solution peut être due ou à une fixation d'eau sur le carbonate de magnésie, ayant pour conséquence une concentration de la liqueur, ou bien à une dissolution de carbonate de magnésie.

J'ai dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie la magnésie contenue dans 10^{cc} du liquide filtré de l'expérience V, après deux heures de réaction. J'ai trouvé les résultats suivants :

	Magnésie transformée en carbonate CO^3Mg . gr
Première analyse.....	0,025
Deuxième analyse.....	0,025
Troisième analyse.....	0,0245

Cette quantité de carbonate de magnésie exige pour la neutralisation 0^{cc},50 d'acide sulfurique titré, c'est-à-dire précisément la quantité dont s'est élevé le titre du liquide en expérience.

Ainsi, l'augmentation du titre est due à la dissolution de carbonate de magnésie.

Ce n'est donc pas, comme on pourrait le croire, le

temps nécessaire à la dissolution du carbonate de magnésie qui peut expliquer la lenteur du début de la réaction, puisque la quantité de carbonate de magnésie en solution dans le liquide, après une demi-heure de réaction, est plus du double de celle qui se trouve en solution à la fin. La richesse de la dissolution de bicarbonate de potasse n'explique pas d'ailleurs cette solubilité plus grande du carbonate de magnésie, puisque, dans l'expérience IV, nous voyons le carbonate de magnésie élever le titre de la solution de 7,55 à 7,95, et que, dans l'expérience V, le titre final étant 7,7, la quantité de carbonate de magnésie en solution dans 10^{cc} n'est que 0,0126, exigeant 0^{cc},30 d'acide titré pour la neutralisation, cela malgré la température plus élevée du liquide de l'expérience V.

La nature du travail préliminaire que l'on constate n'est donc pas déterminée. J'espère qu'il me sera possible d'en préciser la nature prochainement.

L'existence de ce travail préliminaire, dont la durée peut varier avec la température et la richesse de la solution de bicarbonate de potasse, empêche de déduire des expériences ci-dessus des conclusions précises relativement à la vitesse des réactions.

Si l'on fait abstraction du travail préliminaire, on peut conclure :

1° *Que, le titre du bicarbonate de potasse étant le même, la vitesse de la réaction décroît lorsque la température s'élève (expériences I, II, III, IV);*

2° *Que, la température étant la même, la vitesse croît avec la richesse initiale de la solution de bicarbonate de potasse.*

C'est ce qui résulte des expériences à 50°. Une expérience dont je ne donne pas le détail, faite avec une dissolution de bicarbonate de potasse, ayant un titre alcalimétrique correspondant à 13^{cc} d'acide titré, n'a donné de sel

double qu'après sept heures et l'opération n'a pu être terminée, par suite de l'altération du carbonate de magnésie. Dans l'expérience VI, au contraire, $T = 50^{\circ}$, le titre primitif étant $20^{\text{cc}}, 05$, on est arrivé à la limite ou à un titre voisin de la limite après quatre heures.

De même, dans l'expérience V, le titre primitif étant 10, la limite de la réaction est atteinte au bout de dix heures, tandis que, dans l'expérience IV, le titre primitif étant 7,55, et quoique la température soit de 10° inférieure à celle de l'expérience V, on n'arrive à la limite qu'après onze heures.

Enfin une expérience faite à 15° , titre primitif 10, fut terminée en cinq heures; l'expérience III, faite à 15° , titre primitif 7,55, n'a été terminée qu'après sept ou huit heures.

B. *Limites de la réaction.* — Des expériences décrites ci-dessus il résulte :

1° *Que la combinaison du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse est limitée ;*

2° *Que la limite de combinaison, mesurée par la somme des carbonates en solution dans l'unité de volume, croît avec la température.*

Les variations de cette limite avec la température sont données par la formule d'interpolation

$$y = m + nx + px^2$$

dans laquelle y est le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique titré nécessaire pour neutraliser la somme des carbonates restant en solution, x la température, m , n et p des coefficients déterminés à l'aide des expériences I, IV et V, et dont les valeurs sont

$$m = 2,5236, \quad n = 0,00517, \quad p = 0,003106.$$

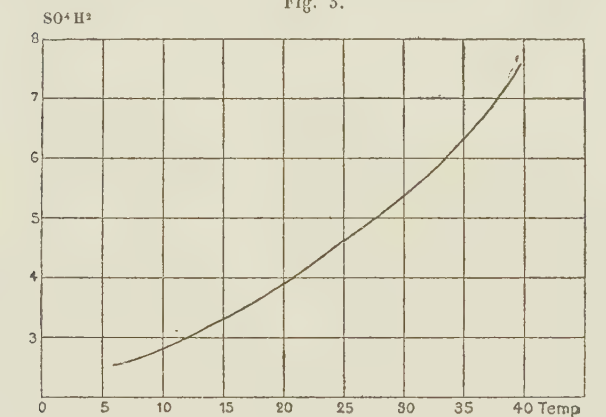
Le Tableau suivant permet de comparer les résultats

de l'expérience et ceux du calcul à l'aide de la formule ci-dessus.

Expériences.	Température.	Limite	
		Trouvée.	Calculée.
I.....	6,75 ^o	2,7	2,6999
II.....	14	3,25	3,21
III.....	15	3,35	3,36
IV.....	30	5,45	5,474
V.....	40	7,7	7,7
VI.....	50	11,2	10,54

L'expérience VI, faite à 50°, donne comme limite trouvée 11,2, comme limite calculée 10,54; mais j'ai

Fig. 3.



Courbe représentant les variations de la limite de combinaison avec la température.

déjà fait remarquer que le carbonate de magnésie était altéré à la fin de l'expérience. Il est donc probable que, dans cette expérience, la limite n'a pas été atteinte.

C. *Décomposition du sel double.* — L'eau décompose le sel double à froid en bicarbonate de potasse et carbonate de magnésie cristallisé $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$. Il était na-

turel de penser que le coefficient de dissociation du sel double, à une température donnée, était précisément égal à la limite de combinaison, mesurée comme je l'ai indiqué plus haut, du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse à cette température.

Il n'en est rien. La limite de décomposition est toujours notablement inférieure à la limite de combinaison à une température donnée.

Ce fait a été l'objet de nombreuses vérifications.

La décomposition du sel double est rapide. On atteint, en général, la limite au bout de deux heures, quelle que soit la température, et déjà après la première demi-heure, le titre est assez voisin de cette limite. Le Tableau suivant résume une partie des expériences faites :

Température.	Décomposition.		Combinaison.	
	Limite.	Temps pendant lequel l'expérience a été	Limite.	Temps pendant lequel l'expérience a été
		prolongée ⁽¹⁾ .		prolongée ⁽¹⁾ .
		^h		^h
14..... ^o	2,7	48	3,25	100
15.....	2,7	6	"	"
30.....	4,95	3	5,45	2
30.....	4,95	7	5,45	2
40.....	7,25	5	7,7	1
40.....	7,275	2	7,675	1

J'ai pensé, en présence des premiers résultats que j'obtins, que le bicarbonate de potasse dont je me servais dans les expériences de combinaison renfermait une certaine quantité de carbonate neutre qui, n'intervenant pas pour limiter la décomposition, augmentait le titre du liquide filtré.

Du bicarbonate, que l'analyse a révélé exempt du carbonate neutre, a donné les mêmes résultats.

(¹) Sans que la limite change.

Enfin, pour éliminer tout vice d'expérience comme cause de ce fait, je l'ai encore vérifié de la manière suivante :

Du sel double, mis en suspension dans l'eau, la bombe étant pleine du mélange, arrive par décomposition à la limite 2,7 ($t = 14^\circ$). Cette limite se maintient pendant plus de trois heures, sans le moindre changement. On porte alors la masse à 30° pendant quelques instants, de façon à élever le titre du liquide. Puis on ramène, par un courant d'eau froide, l'appareil à la température de 14° . La nouvelle limite est de 3,2 à 3,175 et, après trois jours, elle est restée la même.

Ce fait est peut-être en relation avec l'existence du travail préliminaire que j'ai indiqué. Dans tous les cas, on ne peut pas ne pas remarquer que, dans la décomposition, le titre est inférieur d'une quantité à peu près égale à $0^{\text{cc}},5$, à la limite de combinaison, et cela à toutes les températures.

V. — ACTION DU BICARBONATE DE POTASSE SUR LE BICARBONATE DE MAGNÉSIE.

J'ai déjà dit (p. 4) que le bicarbonate de potasse déplace l'acide carbonique du bicarbonate de magnésie jusqu'à une certaine limite. Cette limite varie avec l'excès de l'un des corps réagissants, avec la pression de l'atmosphère d'acide carbonique en présence de laquelle la réaction a lieu et avec la température. Le produit de l'action est ici encore le sesquicarbonate double de potasse et de magnésie :



J'ai déterminé les conditions d'équilibre qui résultent de l'action d'un des bicarbonates sur l'autre : 1° lorsqu'on fait varier la pression de l'acide carbonique, qui dissout le carbonate de magnésie à l'état de bicarbonate; 2° lorsqu'on augmente la proportion de l'un des corps réagissants, la

température et la pression restant les mêmes. Des expériences de cet ordre n'ont été effectuées sur aucun sel double.

La description d'une expérience fera comprendre la marche du phénomène et la manière dont les opérations ont été conduites.

On introduit dans la bombe 6^{lit} d'une solution de bicarbonate de magnésie, dont 10^{cc} exigent 9^{cc}, 7 d'acide sulfurique normal pour la neutralisation et 500^{gr} de bicarbonate de potasse solide. On agite. De l'acide carbonique se dégage en abondance et s'échappe par la tubulure *n'*. Lorsque le dégagement de gaz n'est plus appréciable, on fait passer à travers la bombe un courant d'acide carbonique. Le liquide est par suite agité en présence d'acide carbonique à la pression atmosphérique, depuis le début jusqu'à la fin de l'expérience. Un courant d'eau maintient la température constante. En prélevant de temps en temps des prises d'essai du mélange, on constate la formation d'un précipité nettement cristallisé de sesquicarbonate double de potassium et de magnésium, qui augmente en même temps que le titre alcalimétrique du liquide filtré va en diminuant. Voici, pour l'exemple choisi, les résultats obtenus :

Heures.	Températures.	Titre alcalimétrique en centimètres cubes de SO ⁴ H ² (¹).
h m	o	
9.15.....	14	14
9.30.....	14,5	12,4
9.50.....	14,75	9
10.30.....	15	7,1
11.....	15	6,65
11.45.....	15	6,55
12.45.....	15	6,425?
1.45.....	15	6,45
2.45.....	15	6,45
3.45.....	15	6,45

(¹) Titre pour 10^{cc} du liquide.

La limite de la réaction, dans les conditions données, est donc atteinte lorsque la somme des bicarbonates dans le mélange est telle qu'il faille 6^{cc},45 d'acide sulfurique titré pour neutraliser 10^{cc} du liquide filtré. Il suffit, dès lors, de doser dans le liquide filtré la magnésie (à l'état de pyrophosphate de magnésie), pour avoir le rapport du carbonate de magnésie en solution sous forme de bicarbonate au bicarbonate de potasse également en solution. Ce dosage a donné les quantités suivantes de carbonate de magnésie CO^3Mg sur 10^{cc} :

	gr
1 ^{re} analyse.....	0,078
2 ^e analyse.....	0,080
Moyenne.....	0,079

exigeant pour la neutralisation 1^{cc},88 d'acide sulfurique titré. La quantité de bicarbonate de potasse en solution dans le même volume de liquide est donc telle qu'il faut 6^{cc},45 — 1^{cc},88, soit 4^{cc},7 d'acide sulfurique titré pour la neutraliser, ce qui correspond à 0^{gr},457 pour 10^{cc}.

Lorsque la limite de la réaction est atteinte, le rapport du bicarbonate de potasse au carbonate neutre de magnésie en solution, est donc de 0,457 à 0,079.

Primitivement, ce rapport était de 0,833 à 0,407 (¹).

0^{gr},376 de carbonate de potasse ont donc été précipités en même temps que 0^{gr},328 de carbonate neutre de magnésie. La formation du sel double CO^3Mg , CO^3HK exigeant 84 de carbonate de magnésie pour 100 de bicarbonate de potasse, 0^{gr},376 de bicarbonate de potasse exigeront

(¹) Dans ce calcul, où il n'est question que de rapports et non de la quantité absolue de sel double formé, on ne tient pas compte de l'augmentation de volume du liquide résultant de l'addition du bicarbonate de potasse, ni de la diminution du volume total du liquide résultant de la fixation d'eau de cristallisation sur le sel double.

0^{gr},3158 de carbonate de magnésie, soit sensiblement la quantité trouvée.

Cette expérience nous permet de conclure que, dans la combinaison du bicarbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse, il n'y a pas d'action préliminaire semblable à celle que nous avons constatée dans la combinaison du bicarbonate de potasse avec le carbonate de magnésie. La réaction est immédiate. Dans l'expérience décrite ci-dessus, le titre primitif aurait en effet dû atteindre le chiffre de 18^{cc}, savoir : 9,7, titre primitif du bicarbonate de magnésie + 8,3, correspondant au bicarbonate de potasse solide ajouté. On ne constate pas ce titre, parce que du sel double se précipite avant que tout le bicarbonate de potasse ne soit entré en solution.

L'action réciproque des deux bicarbonates de potasse et de magnésie diffère encore de l'action du bicarbonate de potasse sur le carbonate neutre de magnésie, en ce que la limite de combinaison et la limite de décomposition ont identiquement la même valeur.

Ce fait ressort de la comparaison des résultats de plus de cent expériences, dont quelques-uns sont cités plus loin.

A. Variation de la limite de la réaction avec la pression d'acide carbonique. — Lorsqu'on agite du sel double tout formé, en suspension dans l'eau en présence d'une atmosphère d'acide carbonique, on constate :

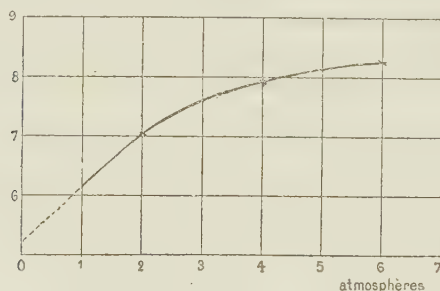
1° Que la décomposition augmente avec la pression de l'acide carbonique, la température restant la même ;

2° A 16°, par exemple, le coefficient de décomposition du sel double, mesuré par la quantité d'acide sulfurique titré nécessaire pour neutraliser la somme des carbonates en solution, a les valeurs suivantes aux pressions indiquées :

- 1^{re} atmosphère. 6,25 (moyenne de sept déterminations,
concordantes à moins de $\frac{1}{10}$ de
centimètre cube).
2^e atmosphère. 7,1 (moyenne de deux déterminations).
4^e atmosphère. 7,95 (moyenne de trois déterminations).
6^e atmosphère. 8,3 (une seule détermination).

La courbe (*fig. 4*) indique la marche du phénomène. On a noté sur la courbe la valeur du coefficient de décomposition du sel double par l'eau dans une atmosphère exempte d'acide carbonique. Ce point se trouve sur le prolongement de la courbe.

Fig. 4.



Dans tous ces cas, les rapports des deux carbonates en solution sont de 1^{mol} de carbonate de magnésie CO_3Mg sous forme de bicarbonate et de 1^{mol} de bicarbonate de potasse.

3° Inversement, si l'on traite 1^{mol} de carbonate de magnésie en solution dans l'acide carbonique, par 1^{mol} de bicarbonate de potasse, de manière que la somme des carbonates en solution exige plus de 6^{cc},25 d'acide sulfurique titré pour la neutralisation, il se dégage de l'acide carbonique; du sel double se forme, jusqu'à cette limite de 6^{cc},25.

4° Si, dans l'expérience précédente, on empêche l'acide

carbonique de s'éliminer après avoir toutefois purgé l'air de l'appareil, on voit la pression monter à 2^{atm}, 3^{atm}, 4^{atm}, suivant la richesse primitive des solutions, et, l'équilibre une fois établi, le titre alcalimétrique du liquide filtré est le même que celui qu'on obtient en décomposant le sel double dans l'eau à la même température, et en présence d'acide carbonique à la même pression.

B. *Variation de la limite de la réaction avec l'excès de l'un des bicarbonates.* — Lorsqu'on augmente la proportion de l'un des bicarbonates, on voit, l'équilibre étant établi, la quantité de l'autre diminuer suivant une certaine loi que j'indique plus loin. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau ci-dessous. Chacun des chiffres est la moyenne de deux ou trois déterminations concordantes; température, 16° à 17°.

La deuxième colonne donne la quantité d'acide sulfurique total qu'il faut pour neutraliser la somme des carbonates en solution dans 10^{cc} du liquide filtré.

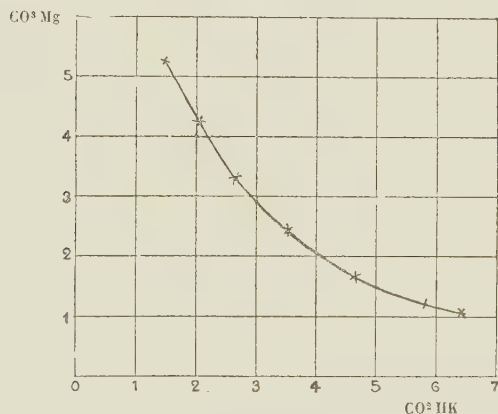
Dans la troisième colonne se trouve, en centimètres cubes, la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le carbonate de magnésie en solution sous forme de bicarbonate. Les chiffres obtenus sont déduits de dosages de la magnésie à l'état de pyrophosphate de magnésie. Chaque centimètre cube d'acide sulfurique équivaut à une demi-molécule de carbonate de magnésie.

Enfin, la quatrième colonne indique de même la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser le bicarbonate de potasse. Les chiffres résultent de la différence entre ceux de la première colonne et de la deuxième colonne. Ils représentent le nombre de molécules de bicarbonate de potasse en solution.

I.	SO ⁴ H ⁺ total. II.	CO ² Mg. III.	CO ² HK. IV.
1.....	6,65	5,12	1,53
2.....	6,37	4,26	2,11
3.....	6,025	3,25	2,775
4.....	6,0	2,4	3,6
5.....	6,40	1,77	4,63
6.....	7,05	1,2	5,85
7.....	7,35	1,00	6,35

En portant les quantités d'acide sulfurique nécessaires pour neutraliser le bicarbonate de potasse sur l'axe des x et celles qu'il faut pour neutraliser le carbonate de magnésie sur l'axe des y et traçant la marche du phénomène, on obtient la courbe représentée, dans la *fig. 5*.

Fig. 5.



Ayant remarqué que, d'après cette courbe, les quantités d'acide sulfurique nécessaires pour neutraliser le carbonate de potasse décroissant comme la suite des nombres, les carrés des quantités d'acide sulfurique qu'il faut pour neutraliser le carbonate de magnésie augmentent sensible-

ment comme les puissances successives de 2, j'ai pu calculer la formule de la courbe

$$y = \sqrt{2^{\alpha-x}},$$

x étant l'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le bicarbonate de potasse, y la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le carbonate de magnésie, α une constante. J'ai déterminé α à l'aide des données 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Pour cela, plaçant l'équation

$$y = \sqrt{2^{\alpha-x}}$$

sous la forme

$$2 \log y = \log 2 \times \alpha - \log 2 \times x,$$

j'ai remplacé x et y par leurs valeurs et obtenu ainsi sept équations. En les additionnant membre à membre et tirant la valeur de α de la somme de ces équations, j'ai trouvé

$$\alpha = 6,25.$$

Le Tableau suivant permet de comparer les résultats des expériences citées plus haut et ceux que donne le calcul.

I.	CO ² HK.	CO ² Mg	
		trouvé.	calculé.
II.	III.	IV.	
1.....	1,53	5,12	5,13
2.....	2,11	4,26	4,20
3.....	2,775	3,25	3,33
4.....	3,6	2,4	2,5
5.....	4,63	1,77	1,75
6.....	5,85	1,2	1,15
7.....	6,35	1,00	0,97

On remarque que :

1° La constante $\alpha = 6,25$ se confond, à peu de chose

près, avec le coefficient de décomposition de sel double qui est 6,25 à 16° et 6,3 à 17°.

2° Lorsqu'on fait $x = 6,25$, $y = 1$.

3° La somme des bicarbonates qui peuvent rester en solution, à la température de 16°-17° et en présence d'acide carbonique à la pression atmosphérique, atteint un minimum = 6, quand il faut autant d'acide sulfurique pour neutraliser CO^3Mg qu'il en faut pour neutraliser CO^3HK , c'est-à-dire quand il y a même nombre de molécules des deux carbonates neutres en solution dans l'eau chargée d'acide carbonique. Pourtant le sel double résulte de la combinaison directe de 1^{mol} de carbonate de magnésie, qui exige 2^{cc} d'acide sulfurique pour la neutralisation, et de 1^{mol} de bicarbonate de potasse qui n'exige que 1^{cc} d'acide sulfurique pour la neutralisation.

4° La courbe étant très plate, ce minimum se maintient en apparence assez longtemps, si bien qu'une molécule de l'un des carbonates paraît simplement en déplacer une de l'autre. J'ai cru pendant quelque temps que telle était la loi du phénomène, et j'ai été amené par ce fait à multiplier considérablement le nombre des expériences.

5° x croissant toujours, y tend vers zéro. L'expérience, aussi loin qu'elle a pu être menée, justifie cette déduction de la formule. M. Lemoine, dans ses belles recherches sur l'acide iodhydrique, pense que, lorsqu'on augmente indéfiniment la quantité d'hydrogène dans un mélange de ce gaz avec l'acide iodhydrique, on ne diminue pas indéfiniment la fraction d'acide iodhydrique décomposé. Mais M. Berthelot a déjà fait remarquer que cette conclusion était peu vraisemblable.

